

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

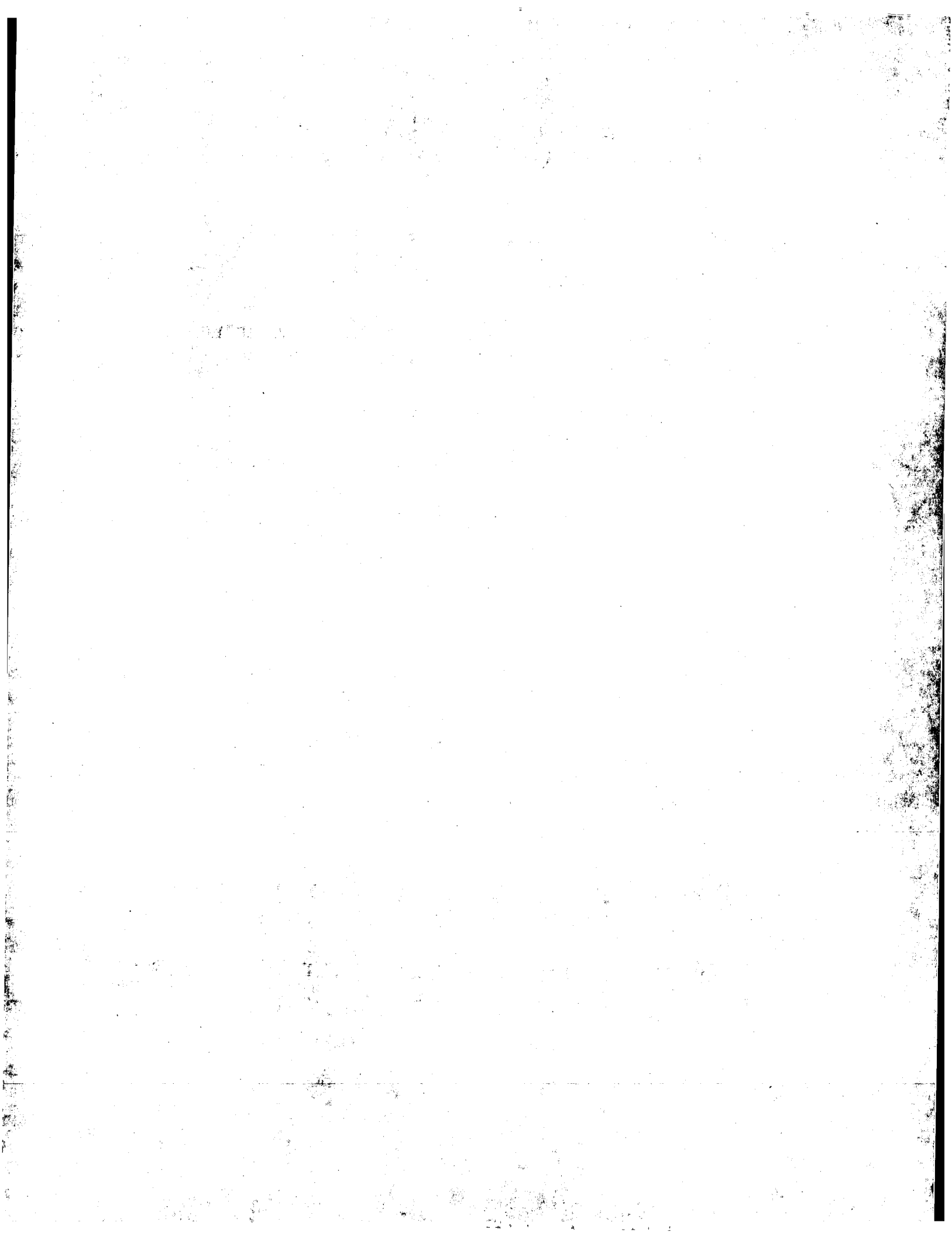
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



T S10/7

10/7/1 (Item 1 from file: 351)  
DIALOG(R) File 351: Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010665127

WPI Acc No: 1996-162081/199617

**Strong, water-soluble, biodegradable container for noxious substances  
e.g. fungicides - comprises plasticised polyvinyl alcohol with low sodium  
acetate content and high deg. of hydrolysis**

Patent Assignee: NEGOCE & DISTRIBUTION SA (NEGO-N)

Inventor: APOSTOLIDIS C

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
FR 2724388	A1	19960315	FR 9410891	A	19940913	199617 B

Priority Applications (No Type Date): FR 9410891 A 19940913

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
FR 2724388	A1	23	C08L-029/04	

Abstract (Basic): FR 2724388 A

Water-soluble, biodegradable containers are made by (a) using a polyvinyl alcohol (PVA) contg. not more than 0.5 wt.% of Na acetate and with 80-92% deg. of hydrolysis, (b) forming an intermediate thermoplastic compsn. by addn. of 13-20 wt.% of a plasticiser, (c) homogenising this compsn. by application of energy of 0.5 kW/h/kg, at < 230deg.C, to give a uniform compsn. with Karl Fischer moisture not more than 0.5% at 200deg.C and not more than 0.1% at 120deg.C, and contg. infusible particles in amt. such that, in a film 100mu thick, 10m2 contains < 9 particles of size 150-200mu, and no particles of size > 200mu, and (d) using the uniform compsn. to form the containers.

Pref. (a) The Na acetate content of the PVA is not more than 0.3 wt.%. (b) The amt. of plasticiser is 15-17%, or 10% of glycerol, or 3% of triethylene glycol or of polyethylene glycol with mol. wt. 200-400. (c) Homogenisation is not more than 220deg.C, using 0.5-1.2 kW/h/kg of energy, and partic. in a double-screw extruder with an internal temp. profile of 140-230 (160-220)deg.C. The compsn. is claimed. Esp. (i) for prodn. of containers by extrusion-blowing, the melt flow index (MFI) of the homogenised compsn. is 1-10 g/10 mins. (at 230deg.C and 2.16 kg load), and the PVA has viscosity 8-40 (8-26) mPa.s at 20deg.C, or (ii) for injection-moulding, the MFI of the homogenised compsn. is 10-30 g/10 mins. (at 190deg.C and 2.16 kg load), and the PVA has viscosity 3-8 (3-5) mPa.s. The container may have an internal envelope formed of the homogenised compsn., and an outer envelope. If the contents are used as an aq. soln., suspension or dispersion, the emptied container may be immersed in the water.

USE - The containers, e.g. bottles, flasks or cans, are used for harmful, toxic or dangerous substances (claimed), e.g. insecticides, fungicides, herbicides, detergents, disinfectants, and oils.

ADVANTAGE - The container has sufficient mechanical strength to prevent tearing during storage and transport.

Dwg.0/0

Derwent Class: A14; A92; E17; Q32; Q34

International Patent Class (Main): C08L-029/04

International Patent Class (Additional): B29C-049/00; B29L-022-00;

B65D-001/02; B65D-065/46; C08J-005/18; C08K-005/05

?

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 724 388**

②1 N° d'enregistrement national : **94 10891**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : C 08 L 29/04, C 08 K 5/05, C 08 J 5/18, B 29 C 49/00,  
B 65 D 65/46, 1/02B 29 L 22:00

⑫

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②2 Date de dépôt : 13.09.94.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 15.03.96 Bulletin 96/11.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *NEGOCE ET DISTRIBUTION  
SOCIETE ANONYME — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : APOSTOLIDIS COSTAS.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : CABINET BONNETAT.

⑤4 **PROCEDE ET COMPOSITIONS THERMOPLASTIQUES POUR LA REALISATION DE RECIPIENTS  
HYDROSOLUBLES ET BIODEGRADABLES ET RECIPIENTS OBTENUS.**

⑤7 - Procédé et compositions thermoplastiques pour la  
réalisation de récipients hydrosolubles et biodégradables,  
tels que bouteilles, flacons ou bidons, notamment destinés  
à contenir des produits nocifs, toxiques ou dangereux.

- Selon l'invention:

a) on choisit un alcool polyvinylique dont la teneur en  
acétate de sodium est au plus égale à 0,5% en poids et  
dont le taux d'hydrolyse est compris entre 80% et 92%;

b) on y ajoute au moins un plastifiant; et

c) on homogénéise le mélange pour obtenir:

. un taux d'humidité inférieur ou égal à 0,5% à 200°C et  
inférieur ou égal à 0,1% à 120°C; et

. un taux d'infondus pratiquement nul.

**FR 2 724 388 - A1**



La présente invention concerne un procédé et des compositions thermoplastiques pour la réalisation de récipients, tels que bouteilles, flacons, bidons, etc ... destinés à contenir des produits nocifs, toxiques ou dangereux, notamment pour l'environnement, lesdits récipients devant être hydrosolubles et biodégradables. Elle concerne également les récipients obtenus par la mise en oeuvre du procédé et des compositions thermoplastiques conformes à la présente invention.

10 On sait que les alcools polyvinyliques présentent des propriétés spécifiques permettant d'obtenir, à partir de feuilles ou de films en ces matières, des sacs ou sachets solubles à l'eau froide ou chaude, biodégradables, étanches aux odeurs, aux gaz et aux radiations ultraviolettes et  
15 résistant aux huiles et aux hydrocarbures aliphatiques et aromatiques. De tels sacs ou sachets sont donc avantageux en ce qui concerne leur utilisation comme emballages. Cependant, ils présentent l'inconvénient de n'avoir qu'une faible résistance mécanique, de sorte qu'ils peuvent être facilement déchirés, ce qui les rend pratiquement inutilisables, tels quels, à l'emballage de produits nocifs, toxiques et/ou  
20 dangereux.

L'objet de la présente invention est de remédier à cet inconvénient et de réaliser un récipient, tel que bouteille, flacon, bidon, etc ..., suffisamment solide mécaniquement  
25 pour lui permettre de contenir, sans possibilité de déchirure, un produit toxique, nocif et/ou dangereux, ledit récipient devant être soluble à l'eau froide et à l'eau chaude, biodégradable et conforme aux exigences du stockage et du transport dudit produit, celui-ci pouvant se trouver  
30 sous forme solide, liquide ou d'un gel.

A cette fin, selon l'invention, le procédé pour la réalisation de récipients, tels que bouteilles, flacons ou bidons, notamment destinés à contenir des produits nocifs, toxiques ou dangereux, lesdits récipients devant être hydrosolubles et biodégradables, est remarquable en ce que :

- a) on choisit, comme matière de base pour la réalisation desdits récipients, un alcool polyvinylique dont la teneur en acétate de sodium est au plus égale à 0,5% en poids et dont le taux d'hydrolyse est compris entre 80% et 92% ;
- b) on forme une composition thermoplastique intermédiaire en ajoutant audit alcool polyvinylique de base au moins un plastifiant, dans la proportion de 13% à 20% en poids de ladite composition thermoplastique intermédiaire ;
- 15 c) on homogénéise ladite composition thermoplastique intermédiaire en y apportant une énergie au moins égale à 0,5 kW/h/kg et en maintenant la température de ladite composition thermoplastique intermédiaire à une valeur inférieure à 230°C, de façon à obtenir une composition thermoplastique homogénéisée :
  - . dont le taux d'humidité, mesuré par la méthode Karl Fisher (norme NFT 20-052), est inférieur ou égal à 0,5% à 200°C et inférieur ou égal à 0,1% à 120°C ; et
  - . dont le taux d'infondus est tel que, si ladite composition thermoplastique homogénéisée est utilisée pour former un film de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, 10 m<sup>2</sup> d'un tel film comportent moins de neuf infondus dont les dimensions sont comprises entre 150 et 200  $\mu\text{m}$  et ne comportent aucun infondu dont les dimensions sont supérieures à 200  $\mu\text{m}$  ; et
- 25 d) on utilise ladite composition thermoplastique homogénéisée pour fabriquer lesdits récipients par la mise en oeuvre d'un processus connu.

Ainsi, grâce à la présente invention, on peut obtenir des récipients résistant au froid et aux chocs, à la

manipulation et au stockage, sans imperfections et présentant des propriétés physico-chimiques homogènes et régulières et pouvant être fabriqués par la mise en oeuvre des processus connus d'extrusion-soufflage ou d'injection-moulage.

Les récipients conformes à l'invention satisfont aux tests connus de résistance mécanique. Par exemple, en ce qui concerne la résistance au froid, le test consiste par exemple à maintenir un tel récipient contenant le produit nocif, toxique ou dangereux à la température de  $-18^{\circ}\text{C}$  pendant au minimum 48 heures, puis à lui faire subir des chutes successives sur ses petites et grandes faces et sur ses angles, avec des hauteurs de chute pouvant varier de 1,2 m à 1,8 m, selon la toxicité du produit contenu dans le récipient.

Les produits toxiques, nocifs et/ou dangereux peuvent se trouver sous forme solide (telle que poudre, granulés, etc ...), sous forme liquide ou sous forme de gel. Dans ces deux derniers cas, il est avantageux que la teneur en eau libre desdits produits soit inférieure à 5% en poids, afin d'éviter une attaque desdits récipients par l'eau contenue dans lesdits produits.

Après usage du produit toxique, nocif et/ou dangereux contenu dans un récipient conforme à la présente invention, ledit récipient vide et contaminé peut facilement être éliminé par dissolution dans l'eau. Si ledit produit est lui-même utilisé après dissolution, suspension ou dispersion dans l'eau, ledit récipient vide et contaminé peut être dissous dans la masse aqueuse dudit produit pour être éliminé au cours de l'utilisation du produit qu'il contenait. Sinon, l'eau contenant le récipient dissous doit être adressé à une station d'épuration.

A titre d'exemples illustratifs et non limitatifs, on cite ci-après deux utilisations importantes des récipients conformes à la présente invention :

5 A/ On sait que les insecticides sont des produits toxiques ou nocifs et que leur présentation la plus usuelle est sous une forme liquide à base organique, concentrée et émulsionnelle. Pour leur utilisation, on les verse dans un réservoir d'application contenant de l'eau et l'émul-  
10 sion aqueuse ainsi obtenue est épanchée. Si lesdits insecticides sont conditionnés dans des récipients conformes à la présente invention, une fois vidés de leur contenu, ces récipients contaminés sont aisément éliminés par immersion, soit directement dans ledit réservoir d'application desdits insecticides, soit dans un bac  
15 auxiliaire contenant de l'eau et dont le contenu, après dissolution desdits récipients, est déversé dans ledit réservoir d'application. Quel que soit l'un ou l'autre de ces modes opératoires, on voit qu'ainsi les récipients contaminés sont éliminés lors de l'utilisation des  
20 produits qu'ils contenaient.

Il va de soi qu'un tel processus peut être mis en oeuvre avec n'importe quel produit phytosanitaire (fongicide, insecticide, herbicide, etc ...), qu'il se présente sous forme liquide à base organique, ou sous forme de gel.

25 B/ Les herbicides sous forme de granulés pour la protection des cultures sont très fréquemment conditionnés dans des emballages en polyéthylène ou propylène. Ces emballages, sous forme de flacons ou bidons, après utilisation du produit, sont considérés comme des emballages contaminés  
30 qui doivent être rincés, collectés et revalorisés.

On comprendra donc, de ce qui précède, qu'il est avantageux de remplacer ces emballages connus par les



5      récipients conformes à la présente invention, qui peuvent être éliminés d'une manière qui respecte l'environnement comme décrit dans l'exemple précédent, après utilisation des herbicides. De cette façon, tout risque lié à une décontamination inadéquate, à une fuite accidentelle au cours du transport des emballages souillés, des résidus de produits dangereux, sont éliminés. De même, tous les coûts liés à la récupération et à la revalorisation des emballages sont également éliminés.

10      De façon plus générale, les produits phytosanitaires (fongicides, insecticides, herbicides, etc ...) sous forme de granulés, les détergents, les désinfectants et les huiles peuvent être conditionnés, avec les avantages décrits ci-dessus, dans les récipients conformes à la  
15      présente invention.

Dans la mise en oeuvre du procédé conforme à la présente invention, on commence donc par fabriquer une composition thermoplastique intermédiaire (généralement appelée "formulation" dans la technique des thermoplastiques), après quoi on  
20      fabrique une composition thermoplastique homogénéisée (généralement appelée "compound" ou "blend" dans la technique des thermoplastiques).

Ladite composition thermoplastique intermédiaire est alors remarquable en ce qu'elle comporte, comme matière de base,  
25      un alcool polyvinylique, dont la teneur en acétate de sodium est au plus égale à 0,5% en poids et dont le taux d'hydrolyse est compris entre 80% et 92%, ledit alcool polyvinylique étant additionné d'au moins un plastifiant dans la proportion de 13% à 20% en poids de ladite composition  
30      thermoplastique intermédiaire.

Par l'homogénéisation de ladite composition thermoplastique intermédiaire, de la façon décrite dans l'étape c) du

procédé, on obtient ensuite la composition thermoplastique homogénéisée, qui est remarquable :

- en ce qu'elle comporte, comme matière de base, un alcool polyvinylique, dont la teneur en acétate de sodium est au plus égale à 0,5% en poids et dont le taux d'hydrolyse est compris entre 80% et 92%, ledit alcool polyvinylique étant additionné d'au moins un plastifiant dans la proportion de 13% à 20% en poids de ladite composition ;
- en ce que le taux d'humidité de ladite composition thermoplastique homogénéisée, mesuré par la méthode Karl Fisher (norme NFT 20-052), est inférieur ou égal à 0,5% à 200°C et inférieur ou égal à 0,1% à 120°C ; et
- en ce que le taux d'infondus de ladite composition thermoplastique homogénéisée est tel que, si celle-ci est utilisée pour former un film de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, 10 m<sup>2</sup> d'un tel film comportent moins de neuf infondus dont les dimensions sont comprises entre 150 et 200  $\mu\text{m}$  et ne comportent aucun infondu dont les dimensions sont supérieures à 200  $\mu\text{m}$ .

- 20 Une telle composition thermoplastique homogénéisée, qui se présente par exemple sous forme de granulés, est alors directement utilisable pour fabriquer lesdits récipients, par exemple par extrusion-soufflage ou injection-moulage.

On sait que l'acétate de sodium constitue une impureté usuelle des alcools polyvinyliques. Aussi, conformément à la présente invention, on choisit un alcool polyvinylique de grande pureté avec une teneur en acétate de sodium inférieure à 0,5% en poids, et même, de préférence, inférieure à 0,3% en poids. Ainsi, on obtient des compositions thermoplastiques intermédiaire et homogénéisée de grande qualité susceptibles de produire des récipients finis sans imperfections et présentant des propriétés physico-chimiques régulières, l'homogénéisation ne nécessitant pas d'apports d'énergie et/ou de température susceptibles de provoquer la

décomposition de l'alcool polyvinylique. En effet, l'acétate de sodium modifie le pH de l'alcool polyvinylique et a une action catalytique en accélérant la décomposition de celui-ci, à partir de températures supérieures à 180°C. La faible  
5 teneur de l'alcool polyvinylique choisi en acétate de sodium permet l'obtention d'une matière première avec un pH neutre ou légèrement acide, particulièrement stable aux températures appliquées pendant l'homogénéisation.

Par ailleurs, on sait que les alcools polyvinyliques sont  
10 obtenus par polymérisation d'acétate de vinyle et hydrolyse, partielle ou complète. L'hydrolyse consiste en la substitution, dans un alcool polyvinylique, de radicaux carbonyle par des radicaux hydroxyl, le taux d'hydrolyse étant égal au pourcentage d'une telle substitution et étant représentatif  
15 de la solubilité desdits alcools polyvinyliques dans l'eau. Conformément à l'invention, on choisit un taux d'hydrolyse compris entre 80% et 92% de manière à obtenir des récipients aisément solubles dans l'eau froide.

L'expérience a montré que, pour obtenir de bonnes propriétés  
20 de résistance au froid et aux chocs, on devait ajouter du plastifiant dans la proportion de 13% à 20%, et de préférence de 15% à 17%, en poids de la composition thermoplastique intermédiaire.

Une telle teneur en plastifiant pourrait être obtenue à  
25 l'aide d'un unique agent plastifiant. Cependant, on a constaté qu'il était souvent préférable d'utiliser plusieurs agents plastifiants en combinaison, afin d'obtenir une meilleure résistance mécanique au froid.

Le ou les agents plastifiants utilisés sont de la famille  
30 des glycols.

De préférence, ledit plastifiant comporte du glycérol, la teneur en glycérol étant d'au moins 10% du poids de la composition thermoplastique intermédiaire et/ou du triéthylène glycol, la teneur en triéthylène glycol étant d'au moins 3% du poids de ladite composition thermoplastique intermédiaire, et/ou du polyéthylène glycol dont le poids moléculaire est compris entre 200 et 400, la teneur en polyéthylène glycol étant d'au moins 3% du poids de la composition thermoplastique intermédiaire.

- 10 Pour permettre une processabilité adéquate de ladite composition thermoplastique homogénéisée en vue de la fabrication desdits récipients, il est nécessaire que cette composition présente les propriétés rhéologiques appropriées.

A cet effet, dans le cas où ladite composition thermoplastique homogénéisée est destinée à la fabrication desdits récipients par la mise en oeuvre d'un processus d'extrusion-soufflage, il est avantageux que :

- son indice de fluidité à chaud MFI, déterminé conformément à la norme NFT 51-016, soit compris entre 1 et 10 g/10mn, à la température de 230°C sous l'action d'une masse de 2,16 kg ; et
- la viscosité à 20°C de l'alcool polyvinylique de base, déterminée conformément aux normes DIN 51-550 et DIN 1342, soit comprise entre 8 et 40 mPa.s, et de préférence entre 8 et 26 mPa.s.

En revanche, dans le cas où ladite composition thermoplastique homogénéisée est destinée à la fabrication desdits récipients par la mise en oeuvre d'un processus d'injection-moulage, il est avantageux que :

- 30 - son indice de fluidité à chaud MFI, déterminé conformément à la norme NFT 51-016, soit compris entre 10 et 30g/10mn, à la température de 190°C sous l'action d'une masse de 2,16 kg ; et

- la viscosité à 20°C de l'alcool polyvinylique de base, déterminée conformément aux normes DIN 51-550 et DIN 1342, soit comprise entre 3 et 8 mPa.S, et de préférence entre 3 et 5 mPa.s.

5 En effet, pour l'extrusion-soufflage, il est avantageux d'utiliser des alcools polyvinyliques à chaîne moléculaire longue, présentant donc des viscosités élevées. Pour l'injection-moulage, en revanche, on utilise avantageusement des alcools polyvinyliques à courte chaîne moléculaire, avec une  
10 faible viscosité, afin que ladite composition thermoplastique homogénéisée soit suffisamment fluide pour pouvoir être aisément injectée et remplir complètement les moules, même de formes complexes.

On donne ci-après quelques exemples de composition thermoplastique intermédiaire conformes à la présente invention.  
15

#### Exemple 1

Le présent exemple concerne une composition thermoplastique intermédiaire destinée au processus d'injection-moulage pour la fabrication de récipients solubles à l'eau froide :

- |  |                     |
|--|---------------------|
| 20 . alcool polyvinylique contenant au plus 0,3% en poids d'acétate de sodium, ayant un taux d'hydrolyse de 88% et une viscosité à 20°C de 4 mPa.s | 100 parts en poids  |
| 25 . glycérol  | 12 parts en poids   |
| . triéthylène glycol   | 4 parts en poids    |
| . monostéarate glycérol  | 1,5 parts en poids. |

Dans cette composition, le glycérol et le triéthylène glycol forment le plastifiant, tandis que le monostéarate glycérol  
30 est un agent de démoulage, évitant le collage sur les parois du moule.

Exemple 2

Cet exemple est également destiné à la fabrication, par injection-moulage, de récipients solubles à l'eau froide :

- |    |   |                    |
|----|---|--------------------|
|    | . alcool polyvinylique contenant au   |                    |
| 5  | plus 0,3% en poids d'acétate de sodium, ayant un taux d'hydrolyse de 83% et une viscosité à 20°C de 3 mPa.s | 100 parts en poids |
|    | . glycérol  | 15 parts en poids  |
| 10 | . polyéthylène glycol (PEG 300)   | 4 parts en poids   |
|    | . monostéarate glycérol   | 1 part en poids.   |

Par rapport à l'exemple 1, les proportions de glycérol et de monostéarate glycérol ont été modifiées et le triéthylène glycol a été remplacé par le polyéthylène glycol.

15 Exemple 3

La présente composition est destinée à la fabrication de récipients solubles à l'eau froide, par la mise en oeuvre d'un procédé d'extrusion-soufflage :

- |    |  |                    |
|----|--|--------------------|
|    | . alcool polyvinylique contenant au  |                    |
| 20 | plus 0,3% en poids d'acétate de sodium, ayant un taux d'hydrolyse de 88% et une viscosité à 20°C de 18 mPa.s | 100 parts en poids |
|    | . glycérol   | 15 parts en poids  |
| 25 | . homopolymère d'alcool polyvinylique  | 2,5 parts en poids |
|    | . acide stéarique  | 0,2 part en poids. |

Dans cet exemple, les deux derniers composants forment un agent antibloquant.

Exemple 4

- 30 Composition également destinée à la fabrication de récipients solubles dans l'eau froide et réalisés par extrusion-soufflage :

- La qualité des récipients finis dépend très étroitement de la qualité de la composition thermoplastique. Si cette dernière est parfaitement homogène et ne comporte pas d'infondus, les récipients selon l'invention seront sans imperfections et présenteront des propriétés physico-chimiques régulières. On rappelle ici que, de façon usuelle dans la technique des thermoplastiques, le mot "infondus" désigne des grumeaux de matière de la composition thermoplastique intermédiaire ("formulation"), non fondus, formant des hétérogénéités dans la composition thermoplastique homogénéisée ("compound" ou "blend").

20 Afin d'obtenir une bonne homogénéisation de la composition thermoplastique intermédiaire (opération généralement appelée "compoundage" dans la technique), il est avantageux de mettre en oeuvre une extrudeuse à double vis corotative. On peut ainsi parfaitement contrôler le processus de mélange  
25 et de malaxage par apport, en combinaison, d'énergie de cisaillement et de chaleur. Une telle extrudeuse permet également l'introduction des composants en différentes positions le long de l'extrudeuse, ainsi qu'un dégagement des vapeurs. Ainsi, dans la première section de l'extrudeuse  
30 (en amont), on introduit uniquement les composants solides, afin de leur appliquer des forces de cisaillement importantes, alors que les composants liquides, qui généralement réduisent ces forces, ne sont introduits que dans les sections suivantes de l'extrudeuse.

L'eau présente dans les matières premières est éliminée par dégazage devant la dernière section de l'extrudeuse (en aval), afin de respecter la teneur en humidité spécifiée ci-dessous.

- 5 On obtient ainsi une composition thermoplastique homogénéisée, par exemple sous forme de granulés, ne comportant pratiquement aucun infondu, ceux-ci ayant été cassés, fondus et dispersés grâce aux forces de cisaillement. De la sorte, la température appliquée à la composition thermoplastique, 10 contrôlée dans chaque section de l'extrudeuse, peut rester inférieure à 230°C (et même inférieure à 220°C), ce qui est une assurance contre la décomposition de l'alcool polyvinylique.

Ainsi, pendant l'étape d'homogénéisation :

- 15 - on mélange et on homogénéise la composition thermoplastique intermédiaire, en évitant la décomposition thermique de l'alcool polyvinylique. Pour ce faire, l'énergie totale injectée par l'extrudeuse (énergie mécanique + énergie thermique) est supérieure ou égale à 0,5 kW/h/kg, de 20 préférence comprise entre 0,5 et 1,2 kW/h/kg, et la température le long de l'extrudeuse est maintenue entre 140°C et 230°C, et de préférence entre 160°C et 220°C ; et
- on produit une composition thermoplastique homogénéisée
- 25 . dont le taux d'humidité, mesuré par la méthode Karl Fisher (norme NFT 20-052), est inférieur ou égal à 0,5% à 200°C et inférieur ou égal à 0,1% à 120°C ; et
- 30 . dont le taux d'infondus est tel que, si ladite composition thermoplastique homogénéisée est utilisée pour former un film de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, 10 m<sup>2</sup> d'un tel film comportent moins de neuf infondus dont les dimensions sont comprises entre 150 et 200  $\mu\text{m}$  et ne comportent aucun infondu dont les dimensions sont supérieures à 200  $\mu\text{m}$ .



De ce qui vient d'être décrit, il est évident que, par la mise en oeuvre du procédé et des compositions thermoplastiques intermédiaire et homogénéisée, on réalise aisément, par exemple par extrusion-soufflage ou injection-moulage de ladite composition thermoplastique homogénéisée, des réci-  
5 pients constitués d'une matière homogène, hydrosoluble et biodégradable, à base d'alcool polyvinylique.

On remarquera que ledit procédé et lesdites compositions thermoplastiques conformes à la présente invention ne sont  
10 pas limités à la fabrication de récipients homogènes, mais, au contraire, peuvent être mis en oeuvre pour la réalisation de récipients composites comportant une enveloppe externe, réalisée en tout matériau désiré (par exemple un polyéthylène) et une enveloppe interne, juxtaposée à ladite enve-  
15 loppe externe et réalisée dans la composition thermoplastique homogénéisée conforme à la présente invention. Un tel récipient peut par exemple être réalisé par co-extrusion dudit thermoplastique de l'enveloppe externe et de ladite composition thermoplastique homogénéisée, et soufflage.

20 Un tel récipient composite peut alors présenter les avantages combinés dus à ses deux matières constitutives. En effet, si ladite enveloppe externe est en téréphtalate de polyéthylène, elle confère audit récipient composite une excellente barrière à l'humidité et une bonne résistance  
25 mécanique, tandis que l'enveloppe interne réalisée conformément à l'invention comporte les propriétés de solubilité et de biodégradabilité décrites ci-dessus.

Ainsi, un tel récipient composite peut servir au stockage et au transport de produits toxiques ou nocifs et/ou dangereux  
30 pour l'environnement (insecticide) qui sont particulièrement sensibles à l'humidité et/ou nécessitent des conditions de sécurité importantes au cours du stockage et du transport. Après utilisation d'un tel produit, l'enveloppe interne peut

être éliminée par dissolution dans l'eau (comme indiqué ci-dessus), de sorte que ledit récipient, réduit à sa seule enveloppe externe, est débarrassé de toute trace du produit en toute sécurité et qu'il est possible de récupérer un  
5 emballage non contaminé à recycler.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour la réalisation de récipients, tels que bouteilles, flacons ou bidons, notamment destinés à contenir des produits nocifs, toxiques ou dangereux, lesdits récipients devant être hydrosolubles et biodégradables,
- 5 caractérisé en ce que :
- a) on choisit, comme matière de base pour la réalisation desdits récipients, un alcool polyvinylique dont la teneur en acétate de sodium est au plus égale à 0,5% en poids et dont le taux d'hydrolyse est compris entre 80%  
10 et 92% ;
- b) on forme une composition thermoplastique intermédiaire en ajoutant audit alcool polyvinylique de base au moins un plastifiant, dans la proportion de 13% à 20% en poids de ladite composition thermoplastique intermédiaire ;
- 15 c) on homogénéise ladite composition thermoplastique intermédiaire en y apportant une énergie au moins égale à 0,5 kW/h/kg et en maintenant la température de ladite composition thermoplastique intermédiaire à une valeur inférieure à 230°C, de façon à obtenir une composition  
20 thermoplastique homogénéisée :
- . dont le taux d'humidité, mesuré par la méthode Karl Fisher (norme NFT 20-052), est inférieur ou égal à 0,5% à 200°C et inférieur ou égal à 0,1% à 120°C ; et
- . dont le taux d'infondus est tel que, si ladite composition thermoplastique homogénéisée est utilisée pour  
25 former un film de 100 µm d'épaisseur, 10 m<sup>2</sup> d'un tel film comportent moins de neuf infondus dont les dimensions sont comprises entre 150 et 200 µm et ne comportent aucun infondu dont les dimensions sont supérieures  
30 à 200 µm ; et
- d) on utilise ladite composition thermoplastique homogénéisée pour fabriquer lesdits récipients par la mise en oeuvre d'un processus connu.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la fabrication desdits récipients à partir de ladite composition thermoplastique homogénéisée est obtenue par la mise en oeuvre d'un processus d'extrusion-soufflage,
- 5 caractérisé en ce que l'indice de fluidité à chaud MFI de ladite composition thermoplastique homogénéisée, déterminé conformément à la norme NFT 51-016, est compris entre 1 et 10 g/10mn, à la température de 230°C sous l'action d'une masse de 2,16 kg.
- 10 3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la fabrication desdits récipients à partir de ladite composition thermoplastique homogénéisée est obtenue par la mise en oeuvre d'un processus d'injection-moulage,
- 15 caractérisé en ce que l'indice de fluidité à chaud MFI de ladite composition thermoplastique homogénéisée, déterminé conformément à la norme NFT 51-016, est compris entre 10 et 30 g/10mn, à la température de 190°C sous l'action d'une masse de 2,16 kg.
- 20 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la teneur en acétate de sodium dans l'alcool polyvinylique de base est au plus égale à 0,3% en poids.
- 25 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la teneur en plastifiant est comprise entre 15 et 17% du poids de la composition thermoplastique intermédiaire.
- 30 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que ledit plastifiant comporte du glycérol, la teneur en glycérol étant d'au moins 10% du poids de la composition thermoplastique intermédiaire.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que ledit plastifiant comporte du triéthylène glycol, la teneur en triéthylène glycol étant d'au moins 3% du poids de la composition thermoplastique intermédiaire.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que ledit plastifiant comporte du polyéthylène glycol à poids moléculaire compris entre 200 et 400, la teneur en polyéthylène glycol étant d'au moins 3% du poids de la composition thermoplastique intermédiaire.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'énergie totale apportée à ladite composition thermoplastique pendant l'étape d'homogénéisation est comprise entre 0,5 et 1,2 kW/h/kg.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que, pendant la phase d'homogénéisation, la température de la composition thermoplastique est au plus égale à 220°C.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la phase d'homogénéisation de la composition est menée dans une extrudeuse à double vis et en ce que le profil de température à l'intérieur de ladite extrudeuse est compris entre 140°C et 230°C.

12. Procédé selon les revendications 10 et 11, caractérisé en ce que le profil de température à l'intérieur de ladite extrudeuse à vis est compris entre 160°C et 220°C.

13. Composition thermoplastique intermédiaire pour la réalisation de récipients, tels que bouteilles, flacons ou bidons, notamment destinés à contenir des produits nocifs,

toxiques ou dangereux, lesdits récipients devant être hydrosolubles et biodégradables, caractérisée en ce qu'elle comporte, comme matière de base, un alcool polyvinylique, dont la teneur en acétate de sodium  
5 est au plus égale à 0,5% en poids et dont le taux d'hydrolyse est compris entre 80% et 92%, ledit alcool polyvinylique étant additionné d'au moins un plastifiant, dans la proportion de 13% à 20% en poids de ladite composition thermoplastique intermédiaire.

10 14. Composition thermoplastique intermédiaire selon la revendication 13, caractérisée en ce que la teneur en acétate de sodium dans l'alcool polyvinylique de base est au plus égale à 0,3% en poids.

15 15. Composition thermoplastique intermédiaire selon l'une des revendications 13 ou 14, caractérisée en ce que la teneur en plastifiant est comprise entre 15% et 17% du poids de ladite composition.

20 16. Composition thermoplastique intermédiaire selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisée en ce que ledit plastifiant comporte du glycérol, la teneur en glycérol étant d'au moins 10% du poids de ladite composition.

25 17. Composition thermoplastique intermédiaire selon l'une quelconque des revendications 13 à 16, caractérisée en ce que ledit plastifiant comporte du triéthylène glycol, la teneur en triéthylène glycol étant d'au moins 3% du poids de ladite composition.

30 18. Composition thermoplastique intermédiaire selon l'une quelconque des revendications 13 à 17,

caractérisée en ce que ledit plastifiant comporte du polyéthylène glycol à poids moléculaire compris entre 200 et 400, la teneur en polyéthylène glycol étant d'au moins 3% du poids de ladite composition.

- 5 19. Composition thermoplastique homogénéisée, prête à la réalisation, par la mise en oeuvre d'un processus connu de fabrication, de récipients, tels que bouteilles, flacons ou bidons, notamment destinés à contenir des produits nocifs, toxiques ou dangereux, lesdits récipients devant être  
10 hydrosolubles et biodégradables, caractérisée :

- en ce qu'elle comporte, comme matière de base, un alcool polyvinylique, dont la teneur en acétate de sodium est au plus égale à 0,5% en poids et dont le taux d'hydrolyse est  
15 compris entre 80% et 92%, ledit alcool polyvinylique étant additionné d'au moins un plastifiant dans la proportion de 13% à 20% en poids de ladite composition ;
- en ce que le taux d'humidité de ladite composition thermoplastique homogénéisée, mesuré par la méthode Karl Fisher  
20 (norme NFT 20-052), est inférieur ou égal à 0,5% à 200°C et inférieur ou égal à 0,1% à 120°C ; et
- en ce que le taux d'infondus de ladite composition thermoplastique homogénéisée est tel que, si celle-ci est  
25 utilisée pour former un film de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, 10 m<sup>2</sup> d'un tel film comportent moins de neuf infondus dont les dimensions sont comprises entre 150 et 200  $\mu\text{m}$  et ne comportent aucun infondu dont les dimensions sont supérieures à 200  $\mu\text{m}$ .

20. Composition thermoplastique homogénéisée selon la  
30 revendication 19, destinée à la fabrication desdits récipients par la mise en oeuvre d'un processus d'extrusion-soufflage, caractérisée en ce que son indice de fluidité à chaud MFI, déterminé conformément à la norme NFT 51-016, est compris

entre 1 et 10 g/10mn, à la température de 230°C sous l'action d'une masse de 2,16 kg.

21. Composition thermoplastique homogénéisée selon la revendication 20,

5 caractérisée en ce que la viscosité à 20°C de l'alcool polyvinylique de base, déterminée conformément aux normes DIN 51-550 et DIN 1342, est comprise entre 8 et 40 mPa.s.

22. Composition thermoplastique homogénéisée selon la revendication 21,

10 caractérisée en ce que la viscosité à 20°C de l'alcool polyvinylique de base, déterminée conformément aux normes DIN 51-550 et DIN 1342, est comprise entre 8 et 26 mPa.s.

23. Composition thermoplastique homogénéisée selon la revendication 19, destinée à la fabrication desdits réci-

15 pients par la mise en oeuvre d'un processus d'injection-moulage,

caractérisée en ce que son indice de fluidité à chaud MFI, déterminé conformément à la norme NFT 51-016, est compris entre 10 et 30g/10mn, à la température de 190°C sous l'ac-

20 tion d'une masse de 2,16 kg.

24. Composition thermoplastique homogénéisée selon la revendication 23,

caractérisée en ce que la viscosité à 20°C de l'alcool polyvinylique de base, déterminée conformément aux normes

25 DIN 51-550 et DIN 1342, est comprise entre 3 et 8 mPa.S.

25. Composition thermoplastique homogénéisée selon la revendication 24,

caractérisée en ce que la viscosité à 20°C de l'alcool polyvinylique de base, déterminée conformément aux normes

30 DIN 51-550 et DIN 1342, est comprise entre 3 et 5 mPa.s.



26. Composition thermoplastique homogénéisée selon l'une quelconque des revendications 19 à 25, caractérisée en ce qu'elle est obtenue à partir de la composition thermoplastique intermédiaire spécifiée sous  
5 l'une quelconque des revendications 13 à 18.

27. Récipient hydrosoluble et biodégradable, tel que bouteille, flacon ou bidon, notamment destiné à contenir un produit nocif, toxique ou dangereux, caractérisé en ce que sa matière constitutive est homogène  
10 et formée de ladite composition thermoplastique homogénéisée spécifiée sous l'une quelconque des revendications 19 à 26.

28. Récipient hydrosoluble et biodégradable, tel que bouteille, flacon ou bidon, notamment destiné à contenir un produit nocif, toxique ou dangereux,  
15 caractérisé en ce qu'il est constitué d'une enveloppe externe et d'une enveloppe interne juxtaposées et en ce que la matière constitutive de ladite enveloppe interne est formée de ladite composition thermoplastique homogénéisée spécifiée sous l'une quelconque des revendications 19 à 26.

20 29. Utilisation du récipient spécifié sous l'une quelconque des revendications 27 ou 28, pour le stockage et le transport d'un produit nocif, toxique ou dangereux, notamment un produit phytosanitaire, ledit produit étant utilisable après dissolution, suspension ou dispersion dans l'eau,  
25 caractérisée en ce que ledit récipient est lui-même immergé dans l'eau après avoir été vidé de son contenu.

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 503951  
FR 9410891

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	EP-A-0 415 357 (AIR PRODUCTS)  * page 2, ligne 59 - page 3, ligne 3 * * page 5, ligne 2 - ligne 3 * * page 5, ligne 17 - ligne 18 * * page 5, ligne 42 - ligne 43 * * page 6, ligne 56 - ligne 57 * * page 7, ligne 43 - ligne 44 * * revendications 1,2,6,16-18,20,21; exemples 1,14 * ----	1,3,6,9, 10
A	FR-A-1 428 872 (DENKI KAGAKU KOGYO KK)  * page 1, colonne 2, alinéa 3 * * page 2, colonne 1, alinéa 8 - page 2, colonne 2, alinéa 1 * * revendications 1-3; exemples 1-4 * ----	1-4,6-8, 10,11
A	US-A-3 607 812 (B. TAKIGAWA ET AL.)  * colonne 1, ligne 48 - ligne 56 * * colonne 2, ligne 9 - ligne 11 * * colonne 2, ligne 44 - ligne 53 * * colonne 3, ligne 29 - ligne 42 * * revendications 1-5,7,8; exemples 1,6-8 * ----	1-4,6,7, 10,11
A	WO-A-92 17383 (S.T. GOUGE) * page 13, ligne 9 - ligne 21 * * page 18, ligne 23 - ligne 28 * * page 19, ligne 11 - ligne 24 * * exemple 1 * -----	1,6,19
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
11 Mai 1995		Engel, S
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		